

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Untitled

CLIPPEDIMAGE= JP407058528A

PAT-NO: JP407058528A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07058528 A

TITLE: MANUFACTURE OF LAMINATED MICROWAVE DIELECTRIC ELEMENT

PUBN-DATE: March 3, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KOJIMA, NOBORU

SUZUKI, YASUO

ENDO, KAZUAKI

ISHIGURO, YASUE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05228003

APPL-DATE: August 20, 1993

INT-CL (IPC): H01P011/00;H01P001/203 ;H01L041/22

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the manufacture of the laminated microwave dielectric element by utilizing an advantage of the incorporated sintering method for miniaturization and thin profile, minimizing a conductor loss so as to decrease an insertion loss of the resonator thereby enhancing a Q of a resonator.

CONSTITUTION: A forming 16 is formed by imbedding an electrode material 12 molten at a temperature higher than a sintering available temperature of a low temperature sintering dielectric ceramic material 14 in the inside of the material 14. After the heat of the forming body 16 rises to a temperature at which the ceramic material 14 is sintered and the electrode material

Untitled

12 is molten, the temperature is decreased around a melting point of the electrode material 12 under the temperature condition at which grains are grown more than the production of a crystalline of the electrode material and the ceramic material 14 is sintered and the electrode material 12 is solidified to form the internal electrode. It is desirable to control grain diameter of the electrode material 12 or to adjust paste component so that a thermal contract ratio of the electrode material 12 almost matches with that of the ceramics material 14.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-58528

(43)公開日 平成7年(1995)3月3日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 P 11/00

G

1/203

// H 0 1 L 41/22

9274-4M

H 0 1 L 41/ 22

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-228003

(22)出願日

平成5年(1993)8月20日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 小島 暢

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 靖生

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 遠藤 一明

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 茂見 穰

最終頁に続く

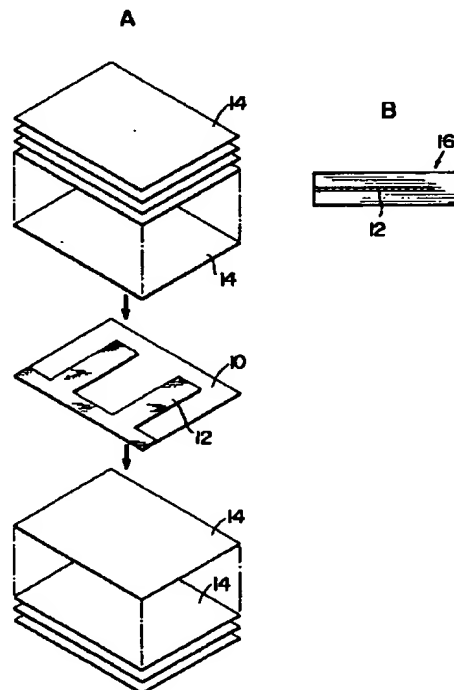
(54)【発明の名称】 積層型マイクロ波誘電体素子の製造方法

(57)【要約】

(修正有)

【目的】 小形化・薄型化できるという一体焼結方法の利点を生かし、導体損を極力少なくして共振器の挿入損失を低く抑え、共振器の Q_0 を高くできる積層型マイクロ波誘電体素子の製造方法を得る。

【構成】 低温焼結用誘電体セラミックス材料14の内部に、該セラミックス材料の焼結可能温度よりも高温で溶融する電極材料12を埋め込んだ状態で成形体16にする。その成形体16を、セラミックス材料14が焼結し、更に電極材料12が溶融する温度まで昇温した後、電極材料12の融点付近まで、該電極材料の結晶核生成よりも粒成長させる温度条件で降温し、セラミックス材料14を焼成すると共に電極材料12を凝固させて内部電極を形成する。電極材料12とセラミックス材料14の熱収縮率がほぼ一致するように、電極材料12の粒径制御もしくはペースト成分の調整を行うのが望ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 低温焼結用誘電体セラミックス材料の内部に、該セラミックス材料の焼結可能温度よりも高温で溶融する電極材料を埋め込んだ状態で成形し、その成形体を、セラミックス材料が焼結し、更に電極材料が溶融する温度まで昇温した後、電極材料の融点付近まで、該電極材料の結晶核生成よりも粒成長させる温度条件で降温し、セラミックス材料を焼成すると共に電極材料を凝固させて内部電極を形成することを特徴とする積層型マイクロ波誘電体素子の製造方法。

【請求項2】 電極材料の熱収縮率がセラミックス材料の熱収縮率にほぼ一致するように、電極材料の粒径制御もしくはペースト成分の調整を行う請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層型の誘電体共振器や誘電体フィルタ等を製造する方法に関し、更に詳しく述べると、誘電体セラミックス材料の内部に電極材料を埋め込んで一体焼結する積層型マイクロ波誘電体素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】マイクロ波誘電体素子の製造方法として、誘電体グリーンシート（セラミックス材料の未焼結シート）の表面に、電極材料のペーストによって内部電極パターンを印刷し、それを含めて多数の誘電体グリーンシートを積層加圧して、内部に電極材料が埋め込まれるように成形した後、得られた成形体を一体焼結する方法がある。これによってセラミックス材料を焼結すると同時に電極材料を焼き付けるのである。そのため、この製造方法では、焼成温度は、内部の電極材料が溶融せず、且つセラミックス材料を焼結できる温度に設定する。

【0003】ところで、通常、セラミックス焼結体の外表面に電極材料を焼き付ける場合には、銀ペーストが用いられる。銀の融点は約960℃であるので、焼き付け温度は900℃程度としている。そこで、例えば銀ペーストを内部電極材料として使用することを考えると、できるだけ低温で（900℃程度以下で）焼結できる誘電体セラミックス材料の開発が必要となる。そうでなければ、できるだけ高融点の電極材料（白金やパラジウム系など）を使用することになる。その理由は、従来、誘電体セラミックス材料の焼成温度を内部電極材料の融点以上に上げると、電極材料の蒸発とセラミックス材料への拡散が生じ、必要な内部電極を形成できないばかりでなく、誘電体セラミックスが変質して所望の特性を発現し得ないものと考えられていたからである。事実、外部電極の場合、銀の融点以上では、銀ペーストの蒸発が生じて必要な電極を形成できないし、通常のセラミックス材料（焼結温度が1600℃程度）の内部に銀ペーストを

埋め込んだ場合はそのような不都合が生じ、必要な内部電極が形成できない。

【0004】マイクロ波誘電体素子の製造方法としては、焼結した誘電体セラミックス板の間に、金属薄板からなる電極材を介装し、接着剤で貼り合わせる方法もあるが、そのような構造は大きな隙間が生じて導体損が大きくなる欠点がある。それに対して、上記のような一体焼結構造は、比較的損失が少なく、小形化・薄型化できる利点があり、特に最近の電池駆動の携帯電話装置のような移動体通信機器用には適している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、携帯電話装置などにおいて、電池寿命を更に長くすること（通話時間を更に長くすること）、あるいはより小型の小容量電池で駆動できるようにするためには、マイクロ波誘電体素子の導体損をさらに少なくする必要がある。従来方法で製造した積層型マイクロ波誘電体素子において、導体損が期待するほど十分に小さくならず、 Q_0 も低いのは、内部電極材料が溶融しない温度で焼成するため、粒子同士が単に焼き付いて結合しているに過ぎず、電極材料が完全に緻密化していないためと考えられる。

【0006】本発明の目的は、小形化・薄型化できるとい一体焼結方法の利点を生かし、導体損を極力少なくして共振器の挿入損失を低く抑え、共振器の Q_0 を高くできる積層型マイクロ波誘電体素子の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、低温焼結用誘電体セラミックス材料の内部に、該セラミックス材料の焼結可能温度よりも高温で溶融する電極材料を埋め込んだ状態で成形し、その成形体を、セラミックス材料が焼結し、更に電極材料が溶融する温度まで昇温した後、電極材料の融点付近まで、該電極材料の結晶核生成よりも粒成長させる温度条件で降温し、セラミックス材料を焼成すると共に電極材料を凝固させて内部電極を形成する積層型マイクロ波誘電体素子の製造方法である。このように本発明は、一旦内部の電極材料が溶融する温度以上に昇温すること、その後電極材料の融点付近まで徐冷すること、という焼成条件を有することが特徴である。

【0008】本発明者等は、セラミックス材料の内部に電極材料が存在する場合、焼成温度を電極材料が溶融する温度よりやや高くまで上げて、既にある程度セラミックス材料の焼結が進んでいれば、溶融した電極材料は蒸発することもなく、またセラミックス材料中に拡散して行くこともなく、逆に溶融及びその後の徐冷によって粒界の少ない均質な電極を形成できることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0009】ここで、低温焼結用誘電体セラミックス材料として焼結可能温度が900℃程度の材料を使用し、電極材料として銀ペーストを用いる組み合わせが好まし

い。また電極材料の熱収縮率がセラミックス材料の熱収縮率とほぼ一致するように、電極材料の粒径制御もしくはペースト成分の調整を行うのが望ましい。

【0010】

【作用】例えば焼結可能温度が900℃程度の低温焼結用誘電体セラミックス材料内に銀ペーストからなる電極材料を埋め込んだ成形体の場合、焼成時に温度が960℃（銀の熔融温度）に達する頃には、ほぼ焼結が終了している。セラミックス材料が未焼結状態の場合（例えばグリーンシート）は、気孔が多いため、もし熔融した金属に接すると深く浸透する虞がある。しかし本発明では、銀が熔融する状態では、ほぼ焼結が終了しているため、気孔も塞がれているか、あるいは小さくなっており、熔融した銀の表面張力の影響もあって、熔融した銀の浸透は生じない。このようにして、内部電極材料が熔融しながら、セラミックス材料の焼結が進行する。焼結温度が銀の融点よりも極端に高いと蒸気圧も高くなり蒸発が生じるが、融点よりも少し高め程度では蒸発は生じない。焼成温度を融点よりも少し高め（50～60℃程度）とすることで、熔融した銀の粘度が下がり、流動化して、冷却時により均質な内部電極を生成できる。

【0011】その後、結晶核生成よりも粒成長させるような温度条件で降温して（即ち、急冷ではなく徐冷する）熔融した電極材料を凝固させると、粒界の少ないバルクの内部電極が得られる。粒界には不純物原子が集まりやすいが、その粒界が少ない電極が形成されることにより、損失の少ない導体を得ることができる。

【0012】特に、電極材料の熱収縮率がセラミックス材料の熱収縮率とほぼ一致するように、電極材料の粒径制御もしくはペースト成分の調整を行っておくと、凝固した電極の端部とセラミックス材料との間に隙間が生じるのを防止できる。これによって導体損は更に低下する。

【0013】

【実施例】図1に積層型マイクロ波誘電体素子の製造工程の一例を示す。図1のAに示すように、誘電体グリーンシート（セラミックス材料の未焼結シート）10の表面に、電極材料のペーストを用いて所望の内部電極パターン12を印刷する。その誘電体グリーンシート10の上下に、多数の誘電体グリーンシート14（電極パターンを備えていないもの）を積層し、加圧して一体化す

*る。実際には、多数の内部電極パターンを配列形成して、積層一体化した後に1個ずつに切断分離する方式で多数個取りする。これによって、図1のBに示すように、セラミックス材料の内部に電極材料が埋め込まれた状態の成形体16が得られる。この成形体を一体焼結し、その後に焼結体の外表面に必要な外部電極（図示せず）を設けることになる。

【0014】本実施例において使用する低温焼結用誘電体セラミックス材料は、例えば $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系の900℃程度で焼結可能な材料である。この材料粉末と有機バインダとを混練してドクターブレード法あるいは圧延ロール法などにより、グリーンシートを作製する。電極材料としては銀ペーストを使用する。例えば粒径1.3 μm の銀粉末とエステル系樹脂をバインダとするペーストを用いて、上記グリーンシート上にスクリーン印刷法で所定の電極パターンに印刷する。グリーンシートの積層後、ホットプレスにより40℃で50MPaの圧力で成形した。

【0015】この成形体を脱脂処理した後、所定の焼成温度（トップ温度）まで60℃/時の昇温速度で昇温し、そのトップ温度で2時間保持した。その後、それぞれの条件で降温し、炉冷した。このようにして3種類の焼成条件の異なる製造方法で試料を作製した。次に、内部電極の一端を露出させた後、銀ペーストを用いて外部電極を印刷塗布して900℃で焼き付け、外形寸法5mm×3mm×2mmの1/4波長トリプレート型ストリップ線路単一共振器を作製した。各試料の製造条件と特性の測定結果を表1に示す。

【0016】ここで使用した誘電体セラミックス材料は、前記のように900℃程度で焼結可能な材料であるので、焼成条件は異なるが、各試料とも誘電特性（誘電率 ϵ_r と $Q \cdot f$ ）及び共振器特性（共振中心周波数 f_0 と帯域幅BW）はほぼ同じである。しかし、銀の融点（960℃）未満で焼成した試料A（従来技術）は、挿入損失ILが大きく、Qが低い。それに対して銀の融点以上で焼成した2試料について見ると、銀の融点未満まで降温速度を遅くした試料Bの方が、挿入損失は少なく、Qが高くなる。

【0017】

【表1】

試料	焼成条件		誘電特性		共振器特性			
	焼成温度－保持時間	950℃までの降温速度	ϵ_r	$Q \cdot f$	f_0 GHz	BW MHz	IL dB	Q_0

5			6					
A	930℃－2時間	――	85	10800	1.48	55	2.93	111
B	1030℃－2時間	15℃/時					1.63	135
C		60℃/時					2.01	127

【0018】また共振器を切断し、内部電極の様子を観察した結果、銀の融点以上で焼成した試料Bでは、電極が緻密化しており、且つ銀のセラミックス内への拡散は見られなかった。それに対して銀の融点未満で焼成した試料Aでは、銀が焼き付いた状態で所々に空隙が認められた。使用したセラミックス材料は、900℃程度で焼結可能である。焼結の進み具合は、温度と時間に依存する。炉内で昇温していくと、900℃ぐらいから焼結が始まり、昇温速度が60℃/時であるので、銀の融点(960℃)に達するまでには1時間程度かかり、その時点ではセラミックス材料の焼結はかなり進んでいる。即ち、セラミックス材料は緻密化し、多数あった空孔も小さくなっているか、あるいは塞がっている。そのため、銀が溶融し始めても、浸透することがなく、焼成温度が銀の融点よりも極端に高くないかぎり、そのまま溶融状態で保持される。つまり銀が溶融しつつセラミックス材料の焼結が更に進行するのである。融点よりも少し高めにして(50~60℃程度)、溶融した銀の粘度を下げて、より均質化し易くする。そして、その後、徐冷することで、均質な銀のバルク状の電極が形成されるのである。

【0019】次に、電極材料の熱収縮率をセラミックス材料の熱収縮率にほぼ一致させるように調整する技術について述べる。図2は、銀の粒径変化に伴うTMA曲線を示したものである。ここで銀ペーストにはバインダとしてエステル系樹脂を使用している。使用したセラミックス材料に対して、銀粒子の粒径を1.3μmとした時*

*に、電極材料の熱収縮率がセラミックス材料の熱収縮率とほぼ一致している。また銀粒子の粒径を変えることで、TMA曲線が変化するため、使用するセラミックス材料に合わせるように調整できることになる。更に銀ペーストのバインダの種類・成分を変えることによってもTMA曲線は変化することから、それによっても使用するセラミックス材料に合わせるように調整可能である。

【0020】

【発明の効果】本発明は上記のように構成した積層型マイクロ波誘電体素子材料の製造方法であるから、小形化・薄型化できるとい一体焼結方法の利点を生かしつつ、導体損を極力少なくでき、挿入損失が低くQ₀の高いマイクロ波誘電体素子が得られる。そのため、このようにして得られたマイクロ波誘電体素子を携帯電話装置などの移動体通信機器に組み込むと、小さな容量の電池でも通話時間を長くすることができるし、また小さな容量の電池で動作するので、それら機器の小形化・軽量化に寄与しうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】積層型マイクロ波誘電体素子の一例を示す説明図。

【図2】銀の粒径変化に伴うTMA曲線の変化を示す説明図。

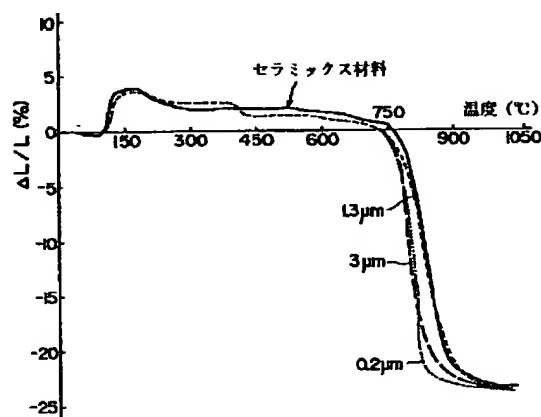
【符号の説明】

10, 14 誘電体グリーンシート

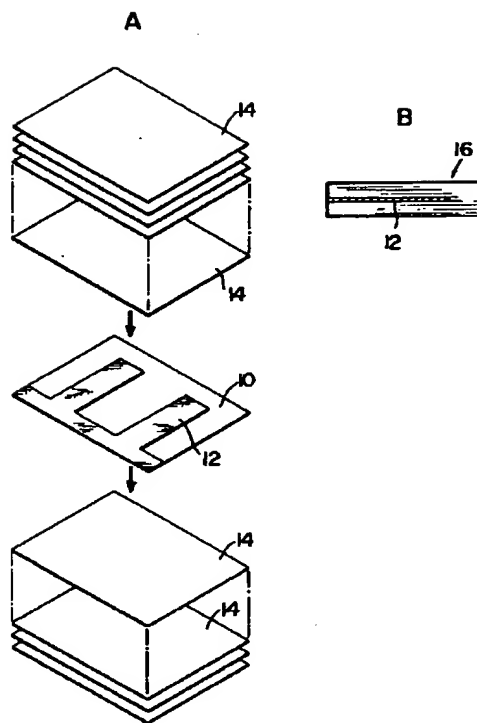
12 電極パターン

16 成形体

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石黒 靖江
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内